

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Shinji YAMAMOTO et al.

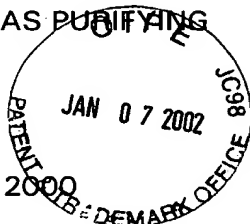
Title: EXHAUST GAS PURIFYING  
SYSTEM

Appl. No.: 09/692,470

Filing Date: October 20, 2000

Examiner: T. Nguyen

Art Unit: 3748



#8/PP.  
1/10/02  
N. Brewer

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications filed in the following foreign countries is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- Japanese Patent Application No. 11-300265 filed October 21, 1999.
- Japanese Patent Application No. 11-347290 filed December 7, 1999
- Japanese Patent Application No. 11-356436 filed December 15, 1999
- Japanese Patent Application No. 2000-298832 filed September, 29, 2000

Respectfully submitted,

Date

January 7, 2002

By

Thomas G. Bilodeau

FOLEY & LARDNER  
Washington Harbour  
3000 K Street, N.W., Suite 500  
Washington, D.C. 20007-5143  
Telephone: (202) 672-5414  
Facsimile: (202) 672-5399

Thomas G. Bilodeau  
Attorney for Applicant  
Registration No. 43,438

TO: MAIL ROOM  
JAN-9 2002

RECEIVED

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application



1999年10月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第300265号

出 願 人

Applicant (s):

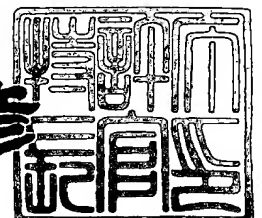
日産自動車株式会社

RECEIVED  
JAN-9 2002  
TC 3700 MAIL ROOM

2000年 5月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Pat nt Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3038894

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-00149

【提出日】 平成11年10月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/20

【発明の名称】 排気ガス浄化システム

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 金坂 浩行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 小野寺 仁

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 花木 保成

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 菅 克雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 森田 博

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 ▲塙▼ 義一

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化システム

【特許請求の範囲】

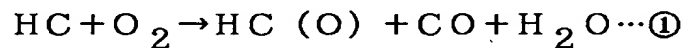
【請求項 1】 内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に、燃焼ガス及び／又は排気ガス中で HC の部分酸化物を生成し CO 変成を起こす HC・CO 改質手段を設置し、その下流側に、還元成分によって NO<sub>x</sub> を還元処理する NO<sub>x</sub> 浄化触媒を設置して成り、

上記 HC・CO 改質手段により、上記 NO<sub>x</sub> 浄化触媒の入口ガスが、次式 (A)

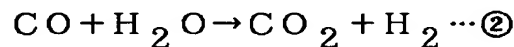
$$H_2 \text{ 量} / TR \text{ 量} \geq 0.3 \cdots (A)$$

(式中の TR 量は、燃焼ガス及び／又は排気ガス中の全還元成分量を示す) で表されるガス組成を満足するように制御されることを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項 2】 上記 HC・CO 改質手段が、HC の部分酸化物生成手段と CO 変成手段を有し、この HC 部分酸化物生成手段が、次式①



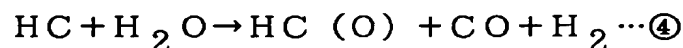
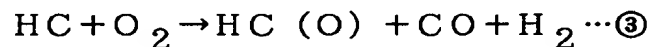
(式中の HC(O) は HC の部分酸化物を示す) で表される反応を起こし、上記 CO 変成手段が、次式②



で表される反応を起こすことを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化システム。

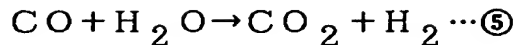
【請求項 3】 上記 HC・CO 改質手段が、燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期又は吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せの制御手段を備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 4】 上記 HC・CO 改質手段が、上記ガス通路のうちの排気ガス通路に設置された触媒を備え、この触媒が、次式③及び④



(式中の HC(O) は HC の部分酸化物を示す) で表される反応を起こす HC 改

質触媒部と、次式⑤



(式中のHC(O)はHCの部分酸化物を示す)で表される反応を起こすCO改質触媒部を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項5】 上記排気ガスの空燃比が酸素過剰な場合、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒の入口ガスが、次式(B)

$$\text{HC量} / \text{TR量} \leq 0.01 \cdots (\text{B})$$

(式中のTR量は、上記排気ガス中の全還元成分量を示す)で表されるガス組成を満足するように制御されることを特徴とする請求項4記載の排気ガス浄化システム。

【請求項6】 上記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属元素と、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素とを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項7】 上記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、アルカリ土類元素としてのマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のものと、アルカリ金属元素としてのセシウムと、貴金属元素としての白金を含むことを特徴とする請求項6記載の排気ガス浄化システム。

【請求項8】 セシウム1molに対し、上記アルカリ土類元素を0.1～4mol含有することを特徴とする請求項7記載の排気ガス浄化システム。

【請求項9】 セシウムと上記アルカリ土類金属元素を含浸法により含有させて成ることを特徴とする請求項7又は8記載の排気ガス浄化システム。

【請求項10】 上記含浸法で用いるセシウム及び上記アルカリ土類金属元素の金属塩水溶液の使用量が、これらの酸化物換算で当該NO<sub>x</sub>浄化触媒1L当たり10～70gであることを特徴とする請求項9記載の排気ガス浄化システム。

【請求項11】 上記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、銅、コバルト、ニッケル、鉄、ガ

リウム、ランタン、セリウム、亜鉛、チタン、カルシウム、バリウム及び銀から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属元素、白金、イリジウム、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属元素の少なくとも一方を、ゼオライト及び／又はアルミナに含有させて成ることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 2】 上記  $\text{NO}_x$  浄化触媒が、ランタン、セリウム、プラセオジウム及びサマリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の希土類元素、ジルコニウム並びにバリウムの少なくとも 1 種のものと、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属元素と、を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関や燃焼器等から排出される排気ガスを浄化するシステムに係り、特に排気ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を高効率で浄化する排気ガス浄化システムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、炭化水素 ( $\text{HC}$ ) 及び窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 等を浄化する触媒やシステムとしては、理論空燃比で働く三元触媒やそれを用いた排気浄化システムが知られており、また、内燃機関の排気ガスが酸素過剰の時のように、窒素酸化物の浄化が三元触媒では不可能な場合の窒素酸化物の浄化方法としては、特許掲載第 2 6 0 0 4 2 9 号公報に示されているように、排気ガスが酸素過剰の時に  $\text{NO}_x$  を吸収させ、吸収させた  $\text{NO}_x$  を  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させて放出させ、浄化処理するという浄化システムが用いられている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる三元触媒を用いた排気浄化システムでの  $\text{NO}_x$  浄化や、特許掲

載第 2600429 号公報に記載されているような浄化システムでは吸収させた  $\text{NO}_x$  を脱離して浄化する時には、還元剤として  $\text{HC}$  と  $\text{CO}$  を用いており、これらの従来技術では、 $\text{NO}_x$  を反応浄化させるためには  $\text{HC}$  と  $\text{CO}$  を浄化触媒に供給してやる必要がある。このため、 $\text{NO}_x$  以外の  $\text{HC}$  や  $\text{CO}$  をも十分に浄化して良好な排気ガス浄化を実現するには、 $\text{NO}_x$  浄化触媒での  $\text{NO}_x$  浄化反応で消費されなかった未浄化分の  $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  を浄化する必要があり、これの対応策としては、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上で同時に酸化反応させて浄化させるか、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の後段に三元触媒を配置して浄化する方法がある。

#### 【0004】

しかしながら、かかる対応策では、 $\text{NO}_x$  浄化触媒や  $\text{NO}_x$  浄化触媒の後段の三元触媒が排気流路のエンジンから離れた位置に配置されるため、排気ガスのガス温度が低下してしまい、 $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  成分の十分な浄化性能が得られず、特にエンジン始動直後に排出される  $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  成分の浄化が困難になるという課題があった。

また、上述の如く、吸収させた  $\text{NO}_x$  を放出させて浄化处理する時に、排気ガス中の  $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  成分を増加させて酸素濃度を低下させると、燃費向上効果が十分には得られなくなるという課題もあった。

#### 【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つ  $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  成分、特にエンジン始動直後の低温時に排出される  $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  を効率良く浄化できる排気ガス浄化システムを提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の  $\text{HC}$  部分酸化処理と  $\text{CO}$  変成処理などを行い、全還元成分量中の水素量を制御したガスを  $\text{NO}_x$  浄化触媒に供給することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0007】



即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に、燃焼ガス及び／又は排気ガス中でHCの部分酸化物を生成しCO変成を起こすHC・CO改質手段を設置し、その下流側に、還元成分によってNO<sub>x</sub>を還元処理するNO<sub>x</sub>浄化触媒を設置して成り、

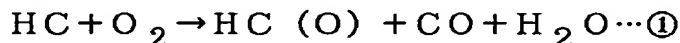
上記HC・CO改質手段により、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒の入口ガスが、次式(A)

$$H_2 \text{ 量 } / TR \text{ 量 } \geq 0.3 \cdots (A)$$

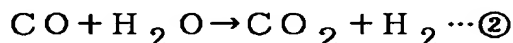
(式中のTR量は、燃焼ガス及び／又は排気ガス中の全還元成分量を示す)で表されるガス組成を満足するように制御されることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記HC・CO改質手段が、HCの部分酸化物生成手段とCO変成手段を有し、このHC部分酸化物生成手段が、次式①



(式中のHC(O)はHCの部分酸化物を示す)で表される反応を起こし、上記CO変成手段が、次式②

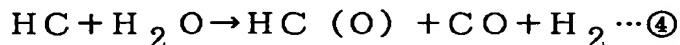
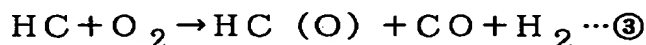


で表される反応を起こすことを特徴とする。

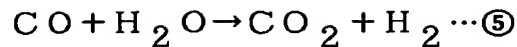
この場合、上記HC・CO改質手段が、燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期又は吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せの制御手段を備えることが望ましい。

【0009】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記HC・CO改質手段が、上記ガス通路のうちの排気ガス通路に設置された触媒を備え、この触媒が、次式③及び④



(式中のHC(O)はHCの部分酸化物を示す)で表される反応を起こすHC改質触媒部と、次式⑤



(式中のHC(O)はHCの部分酸化物を示す)で表される反応を起こすCO改質触媒部を有することを特徴とする。

【0010】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記排気ガスの空燃比が酸素過剰な場合、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒の入口ガスが、次式(B)

$$\text{HC量} / \text{TR量} \leq 0.01 \cdots (\text{B})$$

(式中のTR量は、上記排気ガス中の全還元成分量を示す)で表されるガス組成を満足するように制御されることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属元素と、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素とを含むことを特徴とする。

【0012】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、銅、コバルト、ニッケル、鉄、ガリウム、ランタン、セリウム、亜鉛、チタン、カルシウム、バリウム及び銀から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属元素、白金、イリジウム、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素の少なくとも一方を、ゼオライト及び／又はアルミナに含有させて成ることを特徴とする。

【0013】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、ランタン、セリウム、プラセオジウム及びサマリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の希土類元素、ジルコニウム並びにバリウムの少なくとも1種のものと、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素と、を含有することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化システムについて詳細に説明する。

上述の如く、本発明の浄化システムでは、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側にHC・CO改質手段を配置し、その下流側に還元成分によってNO<sub>x</sub>を浄化するNO<sub>x</sub>浄化触媒を配置しており、このNO<sub>x</sub>浄化触媒に特定のガス組成を有する排気ガスや燃焼ガスを供給する。

【0015】

ここで、ガス通路とは、対象とする内燃機関又は燃焼装置において、燃料と空気の混合気が流通する部位を意味し、例えば、自動車エンジンでは、キャブレターからマフラーまでの部品、インテークマニホールド、シリンダ内部、燃焼室、エキゾーストマニホールド（排気ガス通路）が該当する。

【0016】

本発明では、上述のようなガス通路の上流側にHC・CO改質手段、その下流側にNO<sub>x</sub>浄化触媒を配置すれば十分であるが、具体的には、（a）シリンダ近傍にHC・CO改質手段を配置し、エキゾーストマニホールドにNO<sub>x</sub>浄化触媒を配置した構成と、（b）エキゾーストマニホールドの上流にHC・CO改質手段を配置し、このエキゾーストマニホールドの下流にNO<sub>x</sub>浄化触媒を配置した構成と、（c）シリンダ近傍にHC・CO改質手段を配置し、エキゾーストマニホールドの上流に他のHC・CO改質手段を配置し、このエキゾーストマニホールドの下流にNO<sub>x</sub>浄化触媒を配置した構成の3つの型式を採用する。

【0017】

次に、本発明の主要な特徴をなすH<sub>2</sub>ガスの還元成分としての有効利用又は意図的使用につき説明する。

まず、排気ガスに含まれる主な還元成分としては、HC、CO及びH<sub>2</sub>が知られているが、特許掲載第2600429号公報に記載の方法では、リーン域で吸収させたNO<sub>x</sub>を理論空燃比～燃料過剰領域で放出させて還元浄化する際、還元成分として主にHCを用いている。また、リーン域でNO<sub>x</sub>を還元成分により選択的に還元浄化する触媒においても、HCを主たる還元成分として用いている。

【0018】

しかし、昨今では大気環境保全の見地から、内燃機関から排出される排出ガス成分をよりいっそう浄化することが求められている。このため、内燃機関自体の改良や排気ガス浄化用触媒の改良が進められているが、上記特許掲載公報記載の技術などにおいて、HC及びCOの還元成分をあまりに低減してしまうと、NO<sub>x</sub>の浄化を担う還元成分が無くなり、十分なNO<sub>x</sub>浄化が行なえない。

よって、かかる従来法では、HC及びCOを排気ガス中にある程度残した状態でNO<sub>x</sub>浄化触媒に流入させる必要があるが、この一方、かかる残存HC及びCOは、NO<sub>x</sub>浄化触媒でその一部しか消費されずに残ってしまうことがあり、この結果、より高いレベルの排気ガス浄化を行なうことが困難となっていた。

#### 【0019】

これに対し、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、NO<sub>x</sub>浄化触媒でのNO<sub>x</sub>浄化に用いる還元成分として、従来から主として用いられていたHC及びCOの代わりにH<sub>2</sub>を用いることとし、そのガス（燃焼ガス及び／又は排気ガス）におけるH<sub>2</sub>濃度が、次式（A）

$$H_2 \text{ 量} / TR \text{ 量} \geq 0.3 \dots (A)$$

（式中のTR量は、燃焼ガス及び／又は排気ガス中の全還元成分量を示す）で表されるガス組成によって規定されるように制御し、当該ガスをNO<sub>x</sub>浄化触媒の入口ガスとして供給することにより、高いNO<sub>x</sub>浄化性能を得ている。

#### 【0020】

即ち、後述するように、従来、自動車エンジンからの排気ガスや排ガス触媒を用いた場合の排ガス中のH<sub>2</sub>比率は $H_2 \text{ 量} / TR \text{ 量} < 0.3$ であり、H<sub>2</sub>の比率が低く、H<sub>2</sub>を還元成分として有効利用することが不可能であったが、本発明ではこの比率を増大し、H<sub>2</sub>を有効利用しているのである。

なお、上記ガス組成は $H_2 \text{ 量} / TR \text{ 量} \geq 0.3$ を満足すれば十分であるが、 $H_2 \text{ 量} / TR \text{ 量} \geq 0.5$ とすることが更に好ましい。

#### 【0021】

また、上述したガス組成の制御は、HC及びCOがNO<sub>x</sub>浄化触媒の前で殆ど浄化処理されることを意味しており、この結果、本発明の浄化システムでは、たとえNO<sub>x</sub>浄化触媒においてHC及びCOの浄化が行えなくても、浄化システム

全体として十分に高いレベルのHC及びCO浄化性能が実現される。

代表的に、この浄化システムにおいて、HCのNO<sub>x</sub>浄化触媒入口排出量に対する出口排出量の比率（出口排出量／入口排出量）は、1.0～0.75であり、NO<sub>x</sub>浄化触媒においてHCは殆ど浄化されていないにも拘わらず、NO<sub>x</sub>浄化触媒の前でHCが処理されているため、NO<sub>x</sub>浄化触媒出口におけるHCの量は極めて少量である。

従って、本発明の排気浄化システムにおいては、NO<sub>x</sub>浄化触媒はNO<sub>x</sub>浄化機能に特化した触媒であってもよく、従来の排気ガス浄化システムの場合のように、NO<sub>x</sub>浄化性能に加えて、高いHC及びCO浄化性能を必ずしも要求されるわけではない。

#### 【0022】

次に、本発明において採用しているNO<sub>x</sub>浄化触媒におけるガス組成（（A）式参照）の特異性につき、詳細に説明しておく。

一般的に内燃機関から排出される排気ガス中の主な成分としては、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、一酸化炭素（CO）、水（H<sub>2</sub>O）、酸素（O<sub>2</sub>）、水素（H<sub>2</sub>）及び窒素（N<sub>2</sub>）が挙げられる。

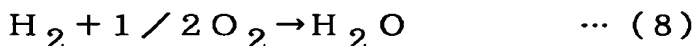
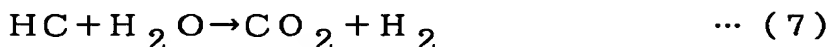
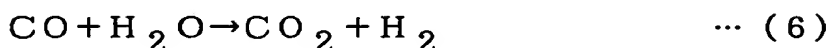
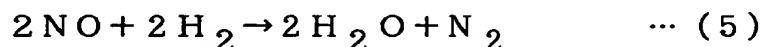
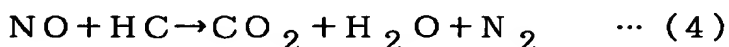
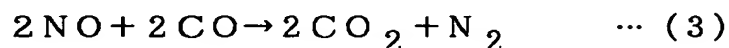
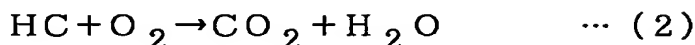
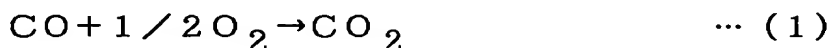
特に、内燃機関としてガソリンエンジンを用いた場合の排気ガス中の排出ガス成分の存在比は、理論空燃比近傍では、CO：0.3～1.0%、NO：0.05～0.15%、H<sub>2</sub>O：約13%、H<sub>2</sub>：0.1～0.3%、HC：0.03～0.08%、O<sub>2</sub>：0.2～0.5%、CO<sub>2</sub>：約12%となっている（触媒講座：工業触媒反応II、講談社、p193）。また、空燃比の違いによる排出ガス成分の違いは、図1に示すような特性をとることが知られている（新・自動車用ガソリンエンジン、山海堂、p103）。

#### 【0023】

これらの記載からも分かるように、一般的に、内燃機関から排出される排気ガス中に含まれるH<sub>2</sub>成分の比率は、HCやCO等を含む全還元成分に対して、H<sub>2</sub>量／全還元成分量（TR量）＜0.3となっており、このことから、本発明で制御・採用しているガス組成（H<sub>2</sub>量／TR量≥0.3）の特異性が肯定される。

【0024】

また、排気ガスを内燃機関の排気通路内に配置した触媒内を通過させた場合、その触媒においては、次の(1)～(8)式



の反応が起こり、排出ガス成分が浄化される。

【0025】

そして、排気ガスが理論空燃比をとる場合は、還元成分(HC、CO、H<sub>2</sub>)と酸化成分(O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>)とのバランスがほぼとれているため、三元触媒を用いることにより、HC、CO及びNO<sub>x</sub>が同時に浄化される(触媒講座：工業触媒反応II、講談社、p193～194)。

ところが、この際に通常の三元触媒を用いると、上記の反応式(1)～(8)がバランスよく進行してしまい、H<sub>2</sub>は他の還元成分(HC、CO)と同様な割合で、酸素又はNO<sub>x</sub>と反応して消費され、H<sub>2</sub>/全還元成分の比率は触媒入口のガス組成とほぼ同じガス組成比となってしまう。よって、本発明で採用するガス組成(H<sub>2</sub>量/TR量≧0.3)は、このような通常の浄化システムでは実現できない。

【0026】

一方、アルミナ等の高比表面積の酸化物にPt、Pd、Pt-Pdの貴金属成分を担持して調整した、通常の酸化触媒を用いた場合には、上記の反応式における酸化反応((1)、(2)及び(8))のみが優先的に進行してしまい、やはりH<sub>2</sub>は他の還元成分(HC、CO)と同様の比率で減少する。

このため、触媒出口においても触媒入口のH<sub>2</sub>/全還元成分とほぼ同様になっ

てしまい、本発明で採用するガス組成を実現できず、このことからかかるガス組成の特異性が肯定される。

また、かかるガス組成を実現できないことを換言すれば、対象ガス中の  $H_2$  濃度のコントロールを行なえず、本発明の意図する、 $NO_x$  浄化触媒における  $H_2$  を用いた  $NO_x$  浄化反応を選択的に進めることができないとすることができる。

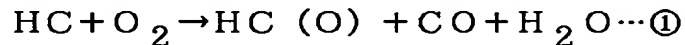
【0027】

そこで、本発明においては、以下に説明する  $HC \cdot CO$  改質手段を用いることにより、 $NO_x$  浄化触媒の入口における  $H_2$  濃度を制御して上記 (A) 式で表されるガス組成を実現し、 $NO_x$  浄化触媒において、 $H_2$  を用いた  $NO_x$  浄化反応が優先的に進行するようにしている。

かかる  $HC \cdot CO$  改質手段は、燃焼ガス及び／又は排気ガス中で、 $HC$  の部分酸化物を生成し、 $CO$  変成を起こすことができれば十分であるが、燃焼系のものと、触媒系のものとに大別することができる。

【0028】

まず、燃焼系の  $HC \cdot CO$  改質手段としては、次式①



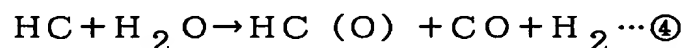
(式中の  $HC(O)$  は  $HC$  の部分酸化物を示す) で表される反応を起こす  $HC$  部分酸化物生成手段と、次式②



で表される反応を起こす  $CO$  変成手段を有するものを挙げることができ、このような  $HC \cdot CO$  改質手段や  $HC$  部分酸化物生成手段及び  $CO$  変成手段は、燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火時期又は吸排気弁の開閉タイミング及びこれらの任意の組合せを制御する手段によって実現される。

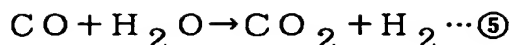
【0029】

一方、触媒系の  $HC \cdot CO$  改質手段としては、上記ガス通路のうちの排気ガス通路に設置され、次式③及び④



(式中の  $HC(O)$  は  $HC$  の部分酸化物を示す) で表される反応を起こす  $HC$  改

質触媒部と、次式⑤



(式中のHC(O)はHCの部分酸化物を示す)で表される反応を起こすCO改質触媒部を有するものを挙げることができる。

【0030】

なお、上記反応を起こすことができれば十分であるが、HC改質触媒部に用いられる触媒成分としては、Pd、Rhをセリウム酸化物、ジルコニア酸化物に担持したものを例示でき、CO改質触媒部に用いられる触媒成分としては、Rhをジルコニア/ジルコニア酸化物に担持したもの及びアルカリ土類金属を例示できる。

また、その担持量は、HC改質触媒部として、触媒1L当たりPdを5～25g/L、Rhを2～5g/L、CO改質触媒部として、Rhを2～5g/Lとすることが好ましい。

このように、本発明の浄化システムにおいては、代表的には、触媒系のHC・CO改質手段として、酸化触媒及び三元触媒を使用することができる。但し、かかる酸化触媒や三元触媒としては、ガス中の還元成分のうち、HC及びCOを酸化反応で浄化する一方で、H<sub>2</sub>についてはあまり反応させずにできるだけ多く残存させるようなものが望ましい。

【0031】

また、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、上記HC改質触媒部及びCO改質触媒部により、排気ガス中のHCは殆ど浄化され、代表的に上記NO<sub>x</sub>浄化触媒の入口ガスは、次式(B)

$$\text{HC量} / \text{TR量} \leq 0.01 \cdots (\text{B})$$

(式中のTR量は、排気ガス中の全還元成分量を示す)で表されるガス組成を満足する。

よって、本発明の浄化システムにおいては、NO<sub>x</sub>浄化触媒より上流でHCは殆ど浄化されており、必ずしもNO<sub>x</sub>浄化触媒でHCを浄化する必要はない。

【0032】

以上、本発明の浄化システムにおけるHC・CO改質手段を燃焼系と触媒系と



に分けて説明したが、両者を併用することも可能であり、その場合は、上述したように、(c) シリンダ近傍に燃焼系のHC・CO改質手段を配置し、エキゾーストマニホールドの上流に触媒系のHC・CO改質手段を配置し、このエキゾーストマニホールドの下流にNO<sub>x</sub>浄化触媒を配置した構成を採用することになる。

#### 【0033】

また、上記NO<sub>x</sub>浄化触媒としては、還元成分によりNO<sub>x</sub>を還元処理できれば十分であり特に限定されるものではないが、大別して、NO<sub>x</sub>吸蔵型触媒、NO<sub>x</sub>選択還元型触媒及び三元触媒の種類に分類される。

#### 【0034】

まず、NO<sub>x</sub>吸蔵型触媒としては、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)又はランタン(La)及びこれらの任意の組合せに係る金属元素と、白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)及びこれらの任意の混合物に係る貴金属元素とを含むものを例示することができる。

#### 【0035】

この場合、アルカリ土類元素としてMg、Ca、Sr又はBa及びこれらの任意の混合物と、アルカリ金属元素としてCsと、貴金属元素としてPtを含み、Cs 1molに対し、上記アルカリ土類元素を0.1~4mol含有するものが、特に好適である。

Cs 1molに対して上記アルカリ土類元素が0.1mol未満では、共存するHCとNO<sub>x</sub>の反応が進行し易くなるため、Csのみの場合と変わらず、4モルを超えて担持すると、NO<sub>x</sub>の吸着力が増加し、H<sub>2</sub>が還元成分として存在しても、吸着したNO<sub>x</sub>を十分に脱離浄化できず、NO<sub>x</sub>浄化性能が低下することがあり、好ましくない。

#### 【0036】

また、使用するアルカリ金属及びアルカリ土類元素の合計量は、酸化物換算で触媒1L当たり10~70gとするのがよい。

10g未満では、十分な効果が得られず、70gを超えて担持するとNO<sub>x</sub>浄

化性能が低下することがある。

なお、かかるNO<sub>x</sub>吸蔵型触媒において、Csと上記アルカリ土類元素は、これらの金属塩（酢酸塩など）を用いた含浸法により担持することが好ましい。

含浸担持することによりこれらの担持元素が高分散化し、水素によるNO<sub>x</sub>浄化作用を更に向上できる。また、Csと上記アルカリ土類元素の金属塩水溶液の使用量は、これらの酸化物換算で当該NO<sub>x</sub>浄化触媒1L当たり10～70gとなるようにすることが好ましい。

#### 【0037】

次に、NO<sub>x</sub>選択還元型触媒としては、銅（Cu）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ガリウム（Ga）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、亜鉛（Zn）、チタン（Ti）、カルシウム、バリウム又は銀（Ag）及びこれらの任意の混合物に係る金属元素、白金、イリジウム（Ir）、ロジウム又はパラジウム及びこれらの任意の混合物に係る貴金属元素の少なくとも一方を、ゼオライト及び／又はアルミナに含有させて成るものを例示できる。

なお、かかるNO<sub>x</sub>選択還元型触媒は、ゼオライトで代表されるガス吸着材を利用したH<sub>2</sub>吸蔵材や、MnNi系、TiCrMn系、LaNi系、MnPd系及びLaPd系等の水素吸蔵合金などのH<sub>2</sub>吸蔵材と併用し、かかるH<sub>2</sub>吸蔵材のH<sub>2</sub>放出タイミングと、NO<sub>x</sub>選択還元型触媒の活性発現タイミングを一致させるようにすることが好ましい。

#### 【0038】

更に、三元型のNO<sub>x</sub>浄化触媒としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム（Pr）又はサマリウム（Sm）及びこれらの任意の混合物に係る希土類元素、ジルコニウム（Zr）並びにバリウムの少なくとも1種のものと、白金、パラジウム又はロジウム及びこれらの任意の混合物に係る貴金属元素と、を含有するものを例示できる。

#### 【0039】

本発明の浄化システムにおいて、上述した各種触媒、例えば酸化触媒や三元触媒及び各種NO<sub>x</sub>浄化触媒を用いる場合には、触媒成分を一体構造型担体に被覆して用いることが好ましい。

かかる一体構造型担体としては、耐熱性材料から成るモノリス担体が好ましく、例えばコーディライトなどのセラミックス製のものや、フェライト系ステンレスなどの金属製のものが用いられる。

#### 【0040】

また、各種触媒において、触媒成分を担持するのに用いる多孔質基材としては、アルミナ、シリカアルミナ又はゼオライト及びこれらの任意の混合物が好適であるが、特に比表面積が  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  程度の活性アルミナが好ましい。

更に、耐熱比表面積を高める目的で、これに希土類元素やジルコニウムなどを添加してもよい。多孔質担体の使用量は触媒 1 L 当たり  $50 \sim 300 \text{ g}$  とすることが好ましい。

#### 【0041】

なお、各種触媒における貴金属の量は、当該触媒の機能に応じて定められ、代表的には  $\text{NO}_x$  吸収機能と三元機能が十分に得られる限り特に制限されないが、通常は、一般の三元触媒で用いられているように触媒 1 L 当たり  $0.1 \sim 10 \text{ g}$  とすることが好ましい。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0043】

##### <排気ガス浄化システムの構築>

##### (実施例 1)

図 2 に示すように、エンジン 10 の排気通路の上流側に酸化触媒又は三元触媒 1 を配置し、その下流側に  $\text{NO}_x$  浄化触媒を配置して、本実施例の排気ガス浄化システムを構築した。

なお、本実施例では、 $\text{HC} \cdot \text{CO}$  改質手段として触媒系のものを採用し、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の入口ガス組成を上記酸化触媒又は三元触媒 1 により制御した。また、触媒組成などは以下に詳述するが、排気ガス中の還元成分のうち、 $\text{HC}$  及び  $\text{CO}$  は酸化反応で浄化し、 $\text{H}_2$  については反応させずにできるだけ残存させる触媒

構成としている。

【0044】

[上流側触媒 (HC・CO改質手段) の調製]

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末 (粉末1) を得た。この粉末のPd濃度は17.0重量%であった。

また、硝酸Rh水溶液をセリウム及びジルコニウムを添加した活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末 (粉末2) を得た。この粉末のRh濃度は3.0重量%であった。

更に、硝酸Pt水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末 (粉末3) を得た。この粉末のPt濃度は1.0重量%であった。

【0045】

上述のようにして得られた粉末1を377.6g、粉末2を107.6g、粉末3を64.9g、酸化セリウム粉末を49g、活性アルミナ粉末を200.9gアルミナゾルを1000g磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリー液を得た。

次いで、このスラリー液をコーディライト質モノリス担体 (1.3L、400セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量140g/L-担体を得た。

更に、このコートを行なった担体に酢酸バリウム水溶液を用いて含浸担持を行ない、120℃で乾燥後400℃で焼成を行って上流側触媒を調製した。この時の貴金属量としては、白金/パラジウム/ロジウムの比が1/100/5としてトータルの貴金属量が14g/Lになるようにした。

【0046】

[NOx浄化触媒の調製]

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末 (粉末B) を得た。この粉末のPd濃度は5.0重量%であった。

また、硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末C）を得た。この粉末のRh濃度は3.0重量%であった。

## 【0047】

粉末Bを347g、粉末Cを58g、活性アルミナ粉末を496g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/Lー担体を得た。

更に、このコートを行なった担体に酢酸バリウム水溶液を用いて含浸担持を行ない、120℃で乾燥後400℃で焼成を行ない触媒を調製した。

## 【0048】

## （実施例2）

図3に、本実施例の排気ガス浄化システムの構成図を示す。

本実施例の排気ガス浄化システムは、燃焼系のHC・CO改質手段を採用したものであり、燃料噴射装置11、O<sub>2</sub>センサー12、ECU（排気制御ユニット）13及び図示しない排気ガス温度センサー、吸入空気量センサー及びガス濃度センサー等と、NO<sub>x</sub>浄化触媒2を備えている。

## 【0049】

〔HC部分酸化物生成手段及びCO変成手段（HC・CO改質手段）〕

ECU13は、O<sub>2</sub>センサー12その他のセンサーからデータ信号を受信し、燃焼噴射装置11などを介して、エンジン10の燃焼状態をコントロールし、NO<sub>x</sub>浄化触媒2の入口ガス組成（H<sub>2</sub>比率）を本発明所望の値に制御するが、かかる制御に当たり、上述したECU13、燃料噴射装置11及びO<sub>2</sub>センサー12その他のセンサーなどは、以下のようなHC部分酸化物生成手段及びCO変成手段として機能する。

## 【0050】

即ち、図4に示すように、まず、HC部分酸化物生成手段としてガス中のHCをO<sub>2</sub>と反応させてHCの部分酸化物を生成させ、次に、図5に示すように、C

○変成手段としてガス中のCOとH<sub>2</sub>Oとを反応させてH<sub>2</sub>を生成させる。

なお、このようなHC部分酸化物生成手段及びCO変成手段によるガス組成の制御は、燃焼ガス中のガス成分の濃度制御、ガスの温度制御及びガスの圧力制御などによって行われる。また、かかるガス成分の濃度制御、ガスの温度制御及びガスの圧力制御は、具体的には、内燃機関に噴く燃料の噴射量、噴射タイミング及び点火タイミング、並びに吸排気弁の開閉タイミングを任意の値で制御することで行われる。

#### 【0051】

##### [ガス組成の制御]

図6は、本実施例の排気ガス浄化システムにおけるガス組成(H<sub>2</sub>比率)の制御を大まかに示すフローチャートであり、図7は、かかるガス組成制御を詳しく示すフローチャートである。以下、図7に従って本実施例のガス組成制御を説明する。

まず、A/Fの検出(P1)、エンジンに入る吸入空気量の検出(P2)、エンジンから排出される排気ガスの排気温度の検出(P3)を行う。

次に、これらの検出データと予めECU上に記憶しておいたA/F、吸入空気量、排気温度とエンジンから排出されるH<sub>2</sub>量との関係のマップ(P4)とから、H<sub>2</sub>の生成量(h<sub>ii</sub>)の推定を行なう(P5)。

#### 【0052】

次いで、排気ガス組成(HC濃度、CO濃度、O<sub>2</sub>濃度、NO<sub>x</sub>濃度)を検出(P6)し、P5で推定したH<sub>2</sub>生成量(h<sub>ii</sub>)から、H<sub>2</sub>量/TR量(全還元成分量)の比率(K<sub>h</sub>)を計算し、その値が所定値(0.3)以上であるかどうかを判断する(P7)。

所定値以下の場合には、所定値以上とする燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火タイミング、吸排気弁の開閉タイミングの計算を行なう(P8)。この計算結果から、必要な燃料噴射量、燃料噴射タイミング、点火タイミング、吸排気弁の開閉タイミングの設定を行ない(P9)、それぞれを制御する。

#### 【0053】

図8は、図7におけるH<sub>2</sub>量/TR量の比率(K<sub>h</sub>)を所定値以上にするため

に必要な燃料噴射時期の設定ルーチンを示すフローチャートである。

図 8 において、ステップ 2 0 0 では、図中右に示したマップから基本燃料噴射時期が算出される。

次に、ステップ 2 0 1 において、現在の  $K_h$  が所定値以下か否かが判別される。現在の  $K_h$  が所定値以下でないとき、即ち本実施例の排気ガス浄化システムにおける排気ガス組成で  $H_2$  比率が高いときにはステップ 2 0 2 へ進む。

ステップ 2 0 2 では補正係数  $K$  が算出される。内燃機関が暖機運転時のとき、補正係数は内燃機関の冷却水温の関数となる。よって、 $K \geq 1.0$  の範囲で冷却水温が高くなると、 $K$  は小さくなる。また、加速運転時のとき、補正係数  $K \geq 1.0$  とされる。内燃機関が全負荷運転時のとき、補正係数は  $K > 1.0$  とされる。ステップ 2 0 3 において補正係数  $K$  は  $K_t$  とされる。

そして、ステップ 2 0 4 において、燃料噴射時期 = 基本噴射時期  $\times K_t$  が算出される。これにより、排気ガス組成に対する  $H_2$  の割合が 3.0 以上とされる。

#### 【0054】

一方、ステップ 2 0 1 において、現在の  $K_h$  が所定値以下であると判別されるときには、ステップ 2 0 5 に進む。

ステップ 2 0 5 において、補正係数は  $K < 1.0$  とされ、ステップ 2 0 6 において補正係数  $K$  が  $K_t$  とされ、ステップ 2 0 7 に進む。

ステップ 2 0 7 において、水素供給フラグがセットされているか否かが判別される。水素供給フラグがセットされていないときには、ステップ 2 0 4 に進む。よって、排気ガス組成における  $H_2$  の割合は 3.0 以下を維持することになる。

ステップ 2 0 7 において、水素供給フラグがセットされていると判別されるときには、ステップ 2 0 8 へ進み、燃料噴射時期は予め設定された燃料噴射時期  $K_{ta}$  に設定され、排気ガス組成における水素の割合が大きくなる。

#### 【0055】

図 9 は、 $NO_x$  の還元浄化における  $H_2$  供給開始及び終了を判定するために、一定時間ごとに行われる割り込みルーチンを示している。

図 9 において、まず初めにステップ 1 0 0 において、排気ガス組成における  $H_2$  量 / 全還元成分量 ( $K_h$ ) が所定値以下となっているか、即ち  $H_2$  による  $NO$

xの還元浄化が行われているかどうかが判別される。

$K_h$ が所定値以下、即ち $H_2$ による $NO_x$ の還元浄化が困難な $H_2$ 比率であるときには、ステップ101に進み、現在の機関回転数 $NE$ が機関回転数の累積値 $\Sigma NE$ に加算され、新しい累積値 $\Sigma NE$ となる。

そして、ステップ102に進み、 $\Sigma NE$ が予め定められた値 $SNE$ よりも大きいか否かが判別される。この $SNE$ は予め実験により求められている、 $H_2$ による $NO_x$ の還元浄化が行われていないときの機関回転数の累積値を示している。

$\Sigma NE \leq SNE$ のときは、処理サイクルを完了し、 $\Sigma NE > SNE$ のとき、即ち $H_2$ による $NO_x$ の還元浄化が行われず、大気中に放出していると推定されるときにはステップ103へ進む。

#### 【0056】

ステップ103では、触媒の内部温度 $T$ がある定められた温度 $T_1$ よりも小さいか否かが判別される。 $T \leq T_1$ のときには処理サイクルを終了し、 $T > T_1$ のときにはステップ104へ進む。

ステップ104では、内燃機関の吸入空気量 $Q$ がある定められた値 $Q_1$ よりも大きいか否かが判別される。 $Q < Q_1$ のときには処理サイクルを終了し、 $Q \geq Q_1$ のときには水素供給フラグがセットされる。

そして、水素供給フラグがセットされると（ステップ105）、図7及び図8に示した水素供給手段により水素が供給され、水素を還元剤として $NO_x$ を浄化する。

#### 【0057】

そして、ステップ106では、カウント値 $C$ が1だけインクリメントされる。ステップ107では、カウント値 $C$ がある定められた値 $C_0$ よりも大きくなったか否かが判別される。 $C \leq C_0$ のときには処理ルーチンを完了し、 $C > C_0$ のときにはステップ108へ進み、水素供給フラグがリセットされる。

水素供給フラグがリセットされると、水素供給手段が終了し、水素供給手段以前の排気ガス組成に復帰する。

そして、ステップ109へ進み、累積回転数 $\Sigma NE$ 及びカウント値 $C$ が0とされる。



## 【0058】

また、ステップ100において、 $K_h$ が所定値以上と判断されたとき、即ち $H_2$ による $NO_x$ 浄化が行われる排気ガス組成であるときには、ステップ110へ進む。

ステップ110では $K_h$ が所定値以上の状態がある定められた時間継続したか否かが判別される。 $K_h$ が所定値以上の状態がある定められた時間継続しなかったときには処理サイクルを終了し、 $K_h$ が所定値以上の状態がある定められた時間継続したときにはステップ111へ進み、累積回転数 $\Sigma NE$ が0となる。

## 【0059】

[ $NO_x$ 浄化触媒]

排気通路内に配置した $NO_x$ 浄化触媒は、実施例1と同様にして調製したものをを用いた。

## 【0060】

## (参考例1)

図4に、本発明と同様にガス組成( $H_2$ 比率)を制御し得る排気ガス浄化システムの構成図を示す。

本例においては、 $NO_x$ 浄化触媒2の入口ガスの $H_2$ 比率は、燃焼系以外の外部装置である $H_2$ 発生装置からの $H_2$ 供給により制御される。

$H_2$ 供給量のコントロールは、エンジンに入る吸入空気量、エンジン出口の排気ガスの $A/F$ 、 $NO_x$ 浄化触媒入口の排気ガスの温度等をモニターし、 $H_2$ 発生装置から排気通路内への供給パイプに配置した流量制御弁(図示せず)用いて流量制御により行なうことができる。

かかる $H_2$ 発生装置としては、水素吸蔵合金等を用いて予め水素貯蔵した容器、水素ポンプ、ガソリン又はメタノールなどから $H_2$ を生成させる改質器などを例示することができる。

なお、排気通路内に配置した $NO_x$ 浄化触媒は、実施例1と同様にして調製した。

## 【0061】

## (実施例3)

実施例 1 と同様の酸化触媒又は三元触媒を HC・CO 改質手段とし、以下に示す NO<sub>x</sub> 浄化触媒を調製・配置して本実施例の排気ガス浄化システムを構築した。

#### 【0062】

##### [NO<sub>x</sub> 浄化触媒の調製]

本実施例では、下記の通りに調製した NO<sub>x</sub> 選択還元触媒を用いた。

セリウムを 3 モル%、ジルコニウムを 3 モル%、ランタンを 2 モル% 含むセリウム、ジルコニウム、ランタン担持活性アルミナ粉末 1000 g に対して硝酸パラジウム溶液を用いてパラジウム 2.0 重量%になるように加えよく攪拌した後、オーブ中 150℃ で 3 時間乾燥し、400℃ で 2 時間空気雰囲気中で焼成を行なった。このパラジウム担持活性アルミナ 1500 g、セリウムを 3 モル%、ジルコニウムを 3 モル%、ランタンを 2 モル% 含むセリウム、ジルコニウム、ランタン担持活性アルミナ粉末 800 g、10 重量% HNO<sub>3</sub> 硝酸 460 g、水 1840 g をボールミルポットに投入し、8 時間粉碎してスラリーを得た。

#### 【0063】

得られたスラリーをモノリスハニカム担体 (1.3 L, 400 セル) に塗布し乾燥した後、400℃ で 2 時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に 52 g/個になるように設定した。

次に、γ-アルミナを主たる成分としセリウムを 3 モル%、ジルコニウムを 3 モル%、ランタンを 2 モル% 含むセリウム、ジルコニウム、ランタン担持活性アルミナ粉末 2000 g、10 重量% 硝酸 400 g、水 1600 g をボールミルポットに投入し、8 時間粉碎して得たスラリーを焼成後の塗布量 52 g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃ で 2 時間、空気雰囲気中で焼成した。

#### 【0064】

更に、0.2 モル/L の硝酸銅または酢酸銅溶液を 5.2 kg とゼオライト粉末 2 kg を混合し、攪拌した後、濾過を行なった。これを 3 回繰り返した後、乾燥、焼成を行ない Cu をイオン交換したゼオライト粉末を調製した。

この Cu をイオン交換したゼオライト粉末 1890 g、シリカゾル (固形分 20%) 1150 g 及び水 1100 g を磁性ボールミルに投入し、粉碎して得たス

ラリーを上記担体に焼成後に塗布量 325 g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成し、NO<sub>x</sub>選択還元触媒を調製した。

## 【0065】

## (実施例4)

実施例1と同様の酸化触媒又は三元触媒をHC・CO改質手段とし、以下に示すNO<sub>x</sub>浄化触媒を調製・配置して本実施例の排気ガス浄化システムを構築した。

## 【0066】

[NO<sub>x</sub>浄化触媒の調製]

本実施例では、下記の通りに調製した三元触媒を用いた。

まず、γ-アルミナを主たる成分とする活性アルミナに硝酸セリウム溶液と硝酸バリウム溶液を含浸し、乾燥した後500℃で1時間焼成した。このときのセリウム担持濃度は7重量%、バリウム濃度は5重量%とした。

こうして得られた粉末に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、乾燥した後400℃で1時間焼成して、Pd担持活性アルミナ粉末を得た。Pdの担持濃度は1.00重量%であった。

この粉末700g、酸化セリウム粉末300g、アルミナゾル1000gをボールミルで混合、粉碎して得られたスラリーをモノリス担体(1.3L, 400セル)に付着させ焼成(400℃、1時間)した。この時の付着量は200g/Lに設定した。このようにして三元触媒を得た。この三元触媒におけるPd量は1.8g/個になっていた。

なお、本実施例におけるエンジンのA/F制御は、ストイキ及びストイキから若干外れたリーンとが組み合わさるように行った。

## 【0067】

## (比較例1)

排気通路内にNO<sub>x</sub>浄化触媒のみを配置した浄化システムを構築した。NO<sub>x</sub>浄化触媒としては、実施例1と同様にして調製した触媒を用いた。

## 【0068】

## (比較例2)

排気通路内のNO<sub>x</sub>浄化触媒の上流側に、以下に示す通常用いられる三元触媒を配置し、本例の浄化システムを構築した。

## 【0069】

## [通常の三元触媒の調製]

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末1）を得た。この粉末のPd濃度は17.0重量%であった。

硝酸Rh水溶液をセリウム、ジルコニウムを添加した活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末2）を得た。この粉末のRh濃度は3.0重量%であった。

## 【0070】

実施例1で用いた粉末1を190.7g、粉末2を54.0g、酸化セリウム粉末を49g、活性アルミナ粉末を506.3g、アルミナゾルを1000g磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリー液を得た。

このスラリー液をコーディライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量140g/Lー担体を得た。

更に、このコートを行なった担体に酢酸バリウム水溶液を用いて含浸担持を行ない、120℃で乾燥後400℃で焼成を行ない触媒を調製した。この時の貴金属量としては、パラジウム／ロジウムの比が20／1としてトータルの貴金属量が7g/Lになるようにした。

## 【0071】

## ＜システム性能評価＞

上述した各例の排気ガス浄化システムにつき、排気量1.8Lの直噴ガソリンエンジンを搭載した乗用車を用いて性能評価を行なった。

得られた結果を表2に示す。また、表1に各例の排気ガス浄化システムの仕様を示す。

## 【0072】

【表 1】

	H <sub>2</sub> 制御方法	NO <sub>x</sub> 浄化触媒
実施例 1	マニ触媒 Pt/Pd/Rh=1/100/5 14g/L	Pd/Rh=14/1 4.24g/L バリウム添加触媒
実施例 2	ガス成分の燃焼制御	↑
参考例 1	外部装置からの供給	↑
実施例 3	マニ触媒 Pt/Pd/Rh=1/100/5 14g/L	NO <sub>x</sub> 選択還元触媒 Cu-ゼオライト触媒/Pd触媒
実施例 4	マニ触媒 Pt/Pd/Rh=1/100/5 14g/L	三元触媒 Pd=1.4g/L
比較例 1	なし	Pd/Rh=14/1 4.24g/L バリウム添加触媒
比較例 2	なし(通常の三元触媒Pd/Rh=20/1 7g/L)	Pd/Rh=14/1 4.24g/L バリウム添加

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	残存率 (%)			H <sub>2</sub> /全還元成分 比
	HC	CO	NO	
実施例 1	1.1%	1.8%	2.1%	0.75
実施例 2	2.2%	3.4%	3.1%	0.51
参考例 1	1.4%	2.2%	2.3%	0.64
実施例 3	1.2%	1.8%	2.4%	0.75
実施例 4	1.0%	1.6%	1.5%	0.75
比較例 1	5.8%	8.5%	68.0%	0.21
比較例 2	4.0%	7.0%	7.2%	0.23

【 0 0 7 4 】

＜NO<sub>x</sub> 浄化触媒の検討＞

以下の実施例及び比較例により、本発明の排気ガス浄化システムに用いるのに好適なNO<sub>x</sub>浄化触媒につき検討を加える。

## 【0075】

## (実施例5)

[NO<sub>x</sub>浄化触媒の調製]

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末X)を得た。この粉末のPd濃度は4重量%であった。

また、ジアトロジアミンPt水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末Y)を得た。この粉末のPt濃度は6重量%であった。

更に、硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末の含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末Z)を得た。この粉末のRh濃度は4重量%であった。

## 【0076】

粉末Xを64g、粉末Yを107g、粉末Zを16g、アルミナを13g、水を200g磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は3.2μmであった。

このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(100cc、400セル)に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量110g/L触媒担体(A)を得た。

## 【0077】

また、粉末Xを64g、粉末Yを54g、アルミナを82g、水200gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は3.2μmであった。このスラリー液を触媒担体(A)に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、総コート層重量330g/L触媒担体(B)を得た。

## 【0078】

更に、触媒担体(B)に、Csを酸化物換算で触媒1L当たり30gとなるよ

うに炭酸セシウム水溶液を含浸担持し、次いで、Ba及びMgとともに酸化物換算で触媒1L当たり10gとなるように酢酸Ba及び酢酸Mgを含浸担持し、本例のNO<sub>x</sub>浄化触媒を得た。

【0079】

(実施例6)

[NO<sub>x</sub>浄化触媒の調製]

触媒担体(B)に、Csを酸化物換算で触媒1L当たり15gとなるように炭酸セシウム水溶液を含浸担持し、次いで、Ba及びMgとともに酸化物換算で触媒1L当たり10gとなるように酢酸Ba及び酢酸Mgを含浸担持し、本例のNO<sub>x</sub>浄化触媒を得た。

【0080】

(比較例3)

[NO<sub>x</sub>浄化触媒の調製]

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末X)を得た。この粉末のPd濃度は4重量%であった。

ジアトロジアミンPt水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末Y)を得た。この粉末のPt濃度は6重量%であった。

また、硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末の含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末Z)を得た。この粉末のRh濃度は4重量%であった。

【0081】

粉末Xを64g、粉末Yを107g、粉末Zを16g、アルミナを13g、水を200g磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は3.2μmであった。

このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(100cc、400セル)に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量110g/L触媒担体(A)を得た。

また、粉末Xを64 g、粉末Yを54 g、アルミナを82 g、水200 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。この時の、スラリーの平均粒径は3.2  $\mu\text{m}$ であった。

このスラリー液を触媒担体（A）に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、総コート層重量330 g/L触媒担体（B）を得た。

次いで、触媒担体（B）に、Csを酸化物換算で触媒1 L当たり30 gとなるように炭酸セシウム水溶液を含浸担持し、本例のNO<sub>x</sub>浄化触媒を得た。

【0082】

#### <NO<sub>x</sub>浄化触媒の性能評価>

容量100 ccの触媒にNO：0.02%、O<sub>2</sub>：3%、H<sub>2</sub>O：10%、CO<sub>2</sub>：10%、N<sub>2</sub>：バランスから成るモデルガスを流通させた後、H<sub>2</sub>/（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>）=0.5になるように調整した還元ガス、H<sub>2</sub>O：10%、CO<sub>2</sub>：10%、N<sub>2</sub>：バランスから成るモデルガスを流通させた。

触媒の入口温度を300℃とし、この切り替え運転1サイクルのトータル転化率を求めた。

得られた結果を表4に示す。また、各例の触媒組成を表3に示した。

【0083】

【表3】

	貴金属(g/L)			Cs mol/L	その他		Csに対する他の アルカリ+アルカリ 土類元素比率	アルカリ+アルカリ 土類元素量 (酸化物換算)
	Pt	Pd	Rh					
実施例5	5.3	2.8	2.8	0.21	Mg 0.25mol/L	Ba 0.065mol/L	1.50	50g/L
実施例6	5.3	2.8	2.8	0.11	Mg 0.25mol/L	Ba 0.065mol/L	2.86	50g/L
比較例3	5.3	2.8	2.8	0.21		-		30g/L

【0084】



【表 4】

	比較例1のNO <sub>x</sub> 浄化率を1としたときの効果率
実施例5	2.5
実施例6	2.0
比較例3	1

比較例1の NO<sub>x</sub> 浄化率を1としたときの効果率=各実施例の NO<sub>x</sub> 転化率/比較例1の NO<sub>x</sub> 転化率

## 【0085】

以上、本発明を好適実施例により詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の開示の範囲内において種々の変形が可能である。

例えば、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、NO<sub>x</sub> 浄化触媒の入口ガス組成を所定値に制御すれば十分であり、水素の濃度調整法には特に限定されるものではない。特に参考例1に示した手法などは当業者が容易に想到し得る方法の典型例である。

## 【0086】

## 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、特定のHC部分酸化処理とCO変成処理などを行い、全還元成分量中の水素量を制御したガスをNO<sub>x</sub> 浄化触媒に供給することとしたため、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つHC及びCO成分、特にエンジン始動直後の低温時に排出されるHC及びCOを効率良く浄化できる排気ガス浄化システムを提供することができる。

## 【0087】

また、本発明の排ガス浄化システムを用いると、幅広いA/F領域で、HC及びCO浄化性能とNO<sub>x</sub> 浄化性能を高い転化率で両立することができる。

更に、還元成分として水素を利用する際に好適なNO<sub>x</sub> 浄化触媒についての所

見も得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

空燃比による排気ガス成分の違いを示すグラフである。

【図 2】

本発明の排気ガス浄化システムの一実施例を示すシステム構成図である。

【図 3】

本発明の排気ガス浄化システムの他の実施例を示すシステム構成図である。

【図 4】

ガス組成の制御を示す概念図である。

【図 5】

ガス組成の制御を示す概念図である。

【図 6】

ガス組成の制御法を示すフローチャートである。

【図 7】

ガス組成の制御法の一例を示すフローチャートである。

【図 8】

図 7 における  $H_2$  量 / TR 量の比率 (K h) を所定値以上にするために必要な燃料噴射時期の設定ルーチンを示すフローチャートである。

【図 9】

$NO_x$  の還元浄化における  $H_2$  供給開始及び終了を判定するために一定時間ごとに行われる割り込みルーチンを示すフローチャートである。

【図 10】

排気ガス浄化システムの参考例を示すシステム構成図である。

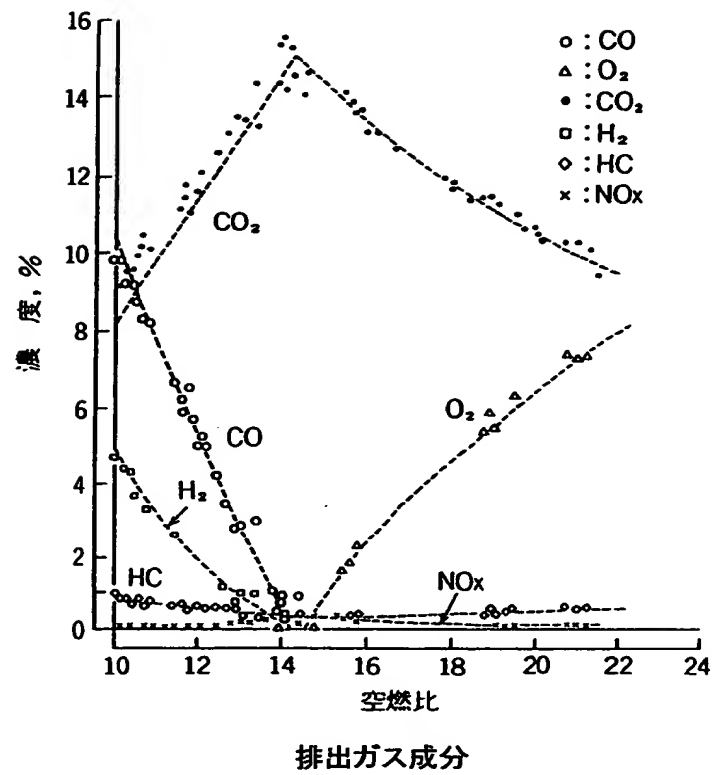
【符号の説明】

- 1 酸化／三元触媒
- 2  $NO_x$  浄化触媒
- 10 エンジン
- 11 燃料噴射装置

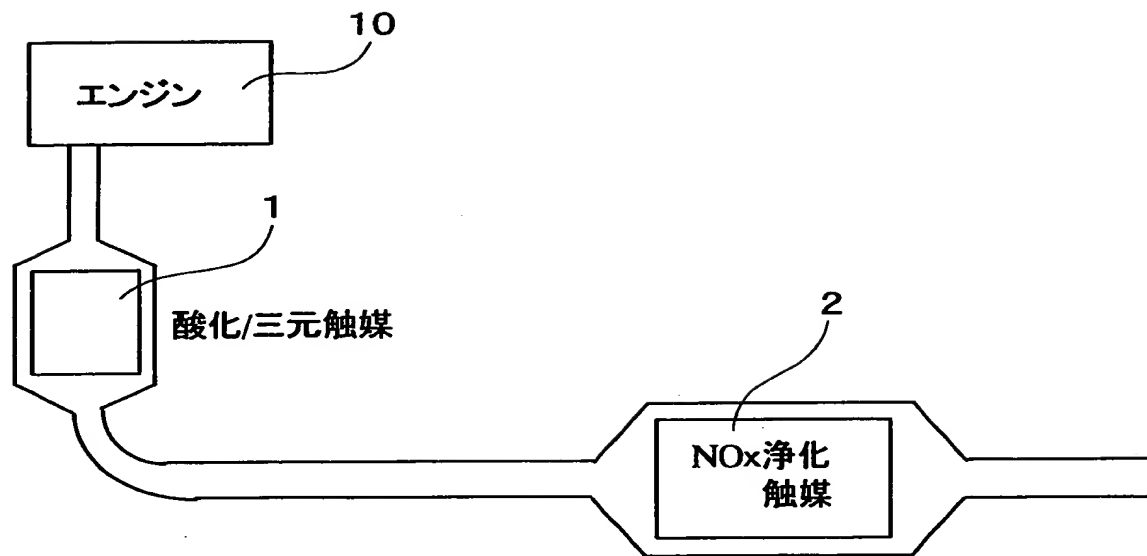
- 1 2    O 2 センサー
- 1 3    E C U
- 1 4    H 2 発生装置

【書類名】 図面

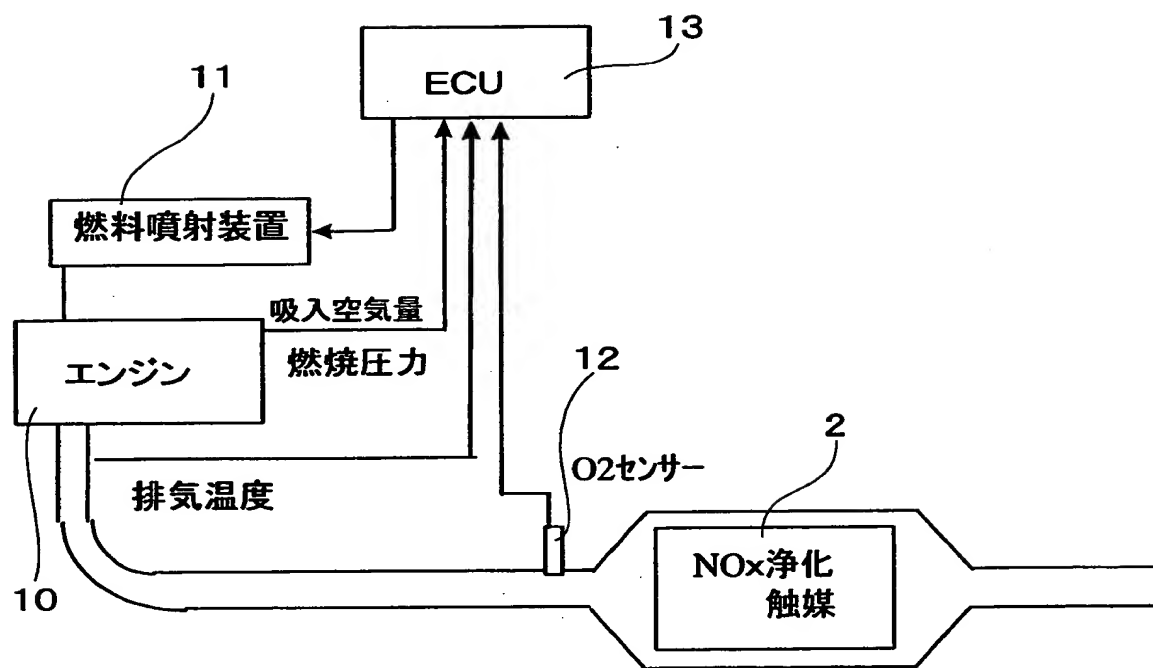
【図 1】



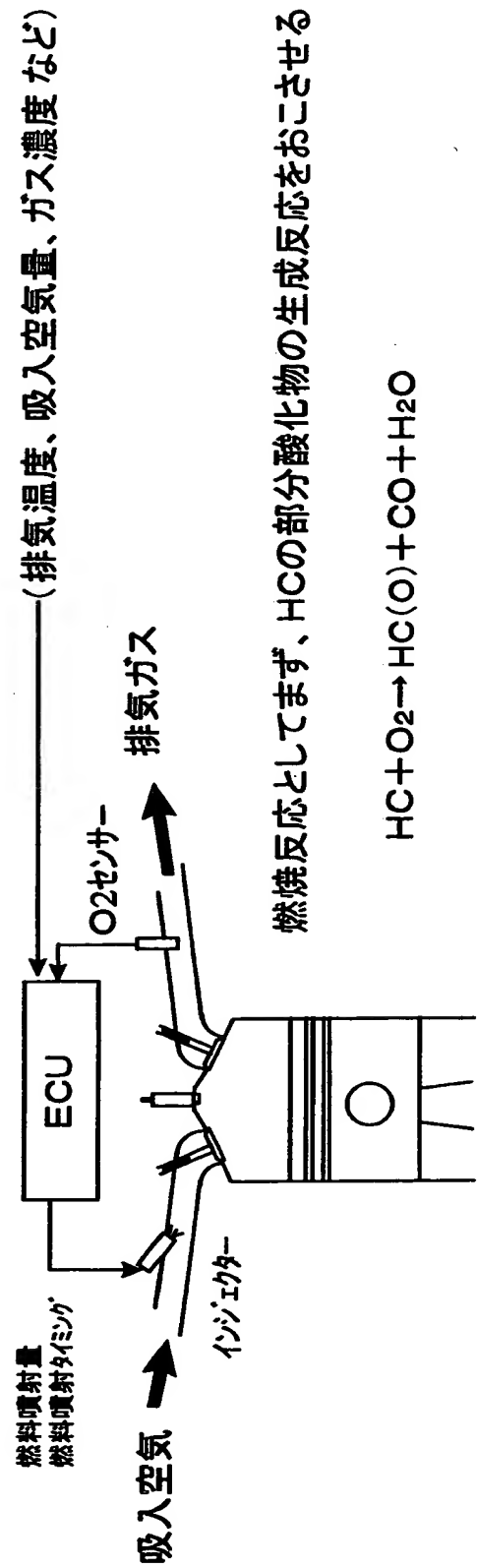
【図 2】



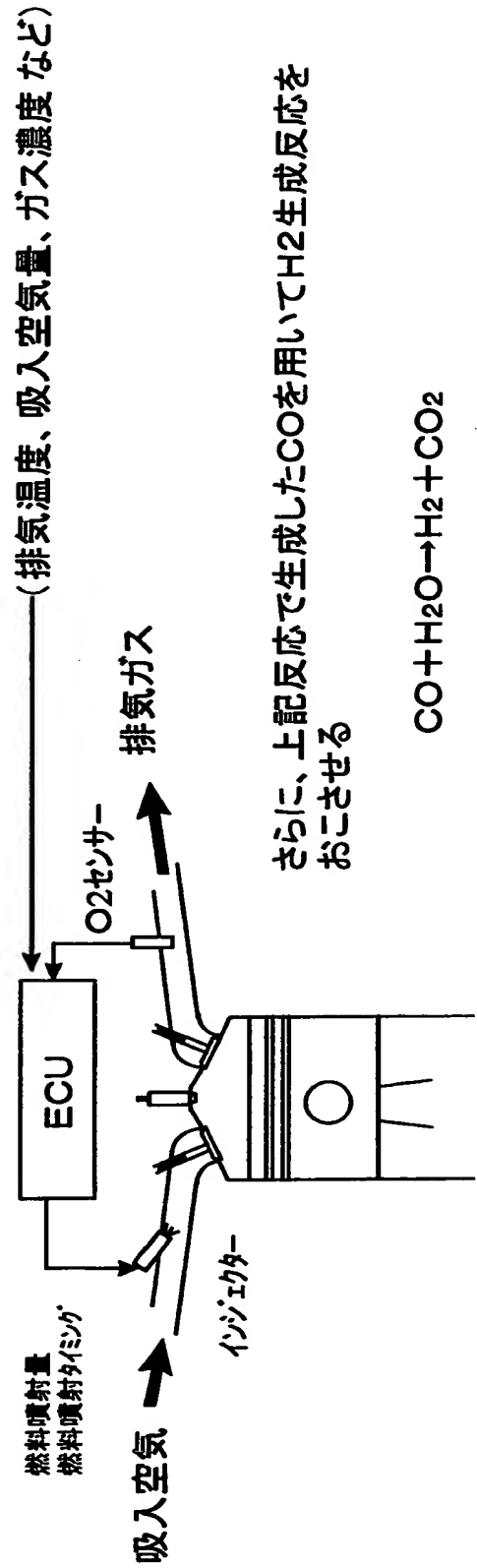
【図 3】



【図 4】

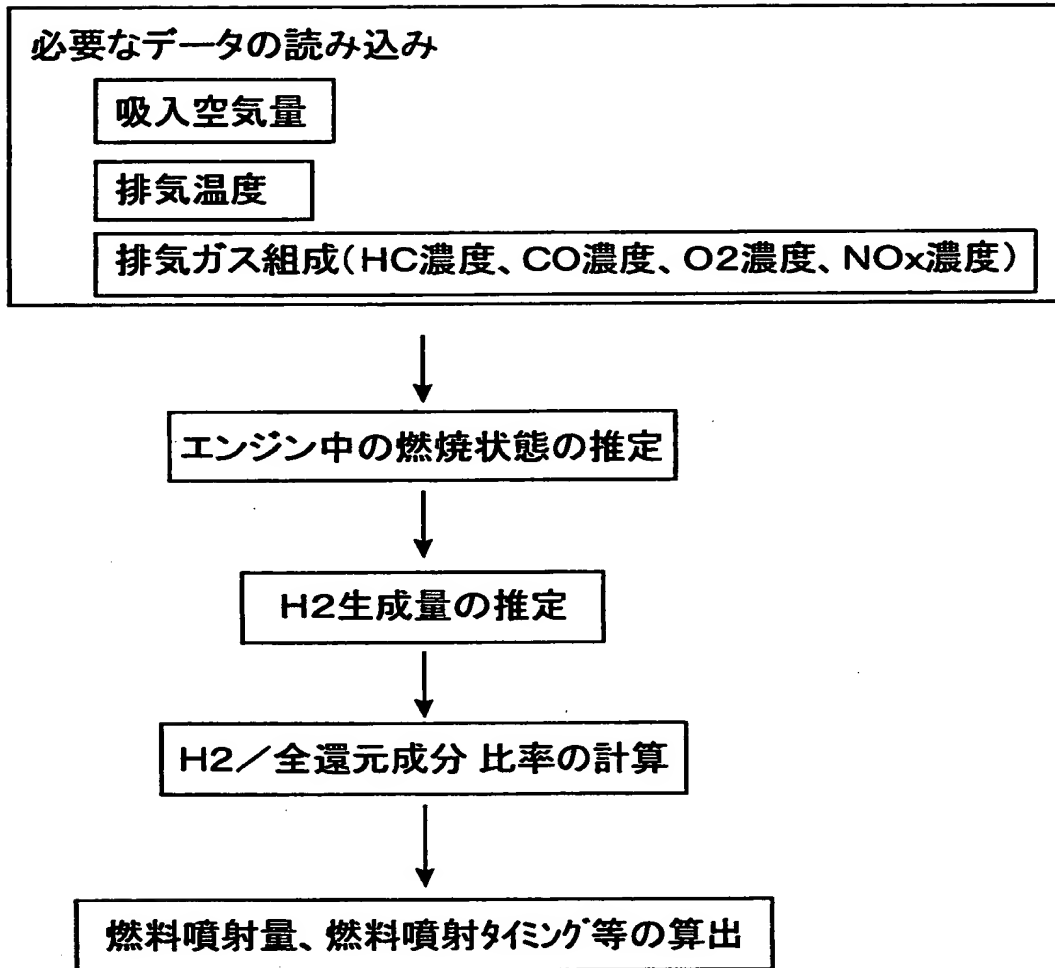


【図 5】

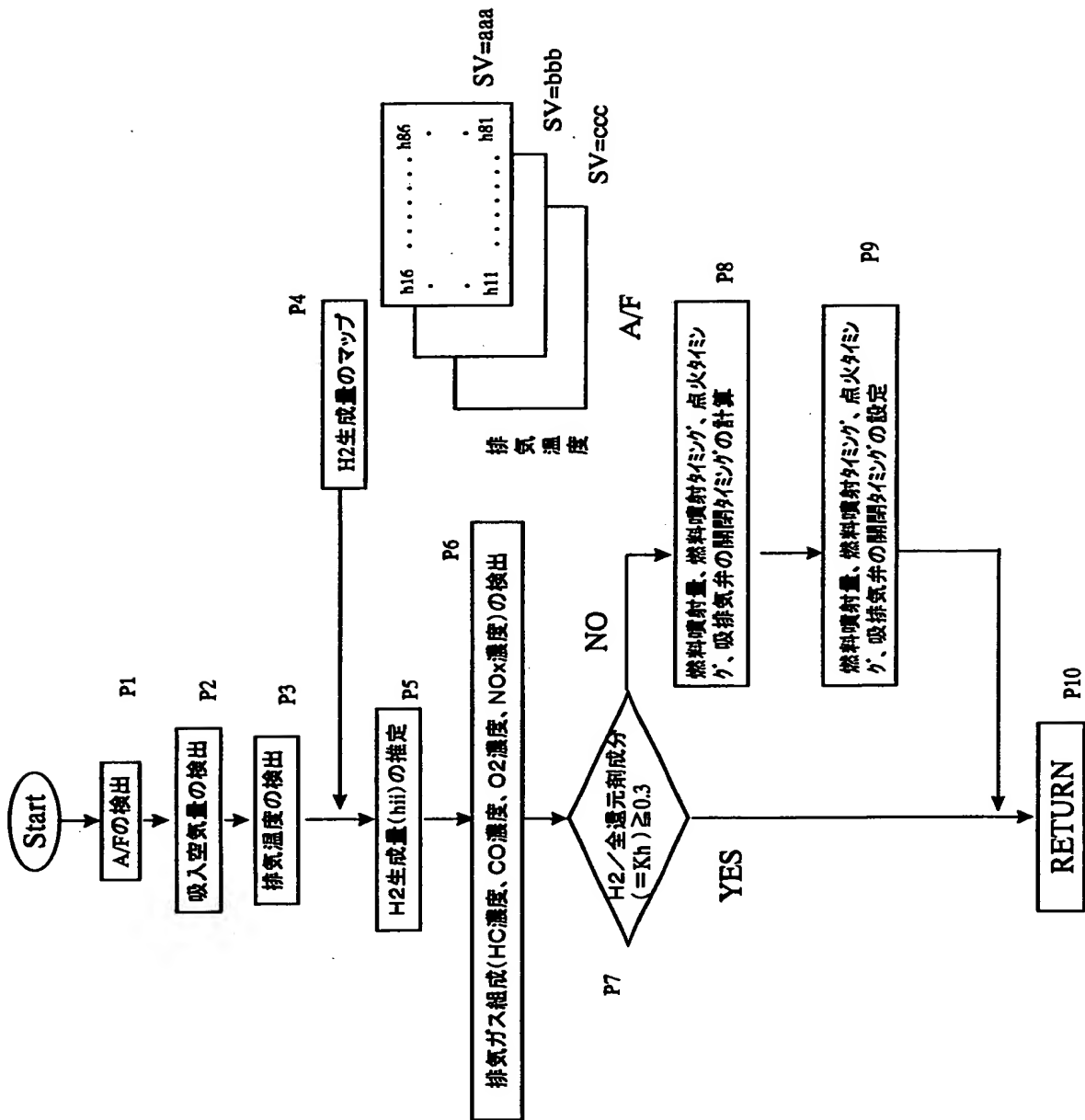




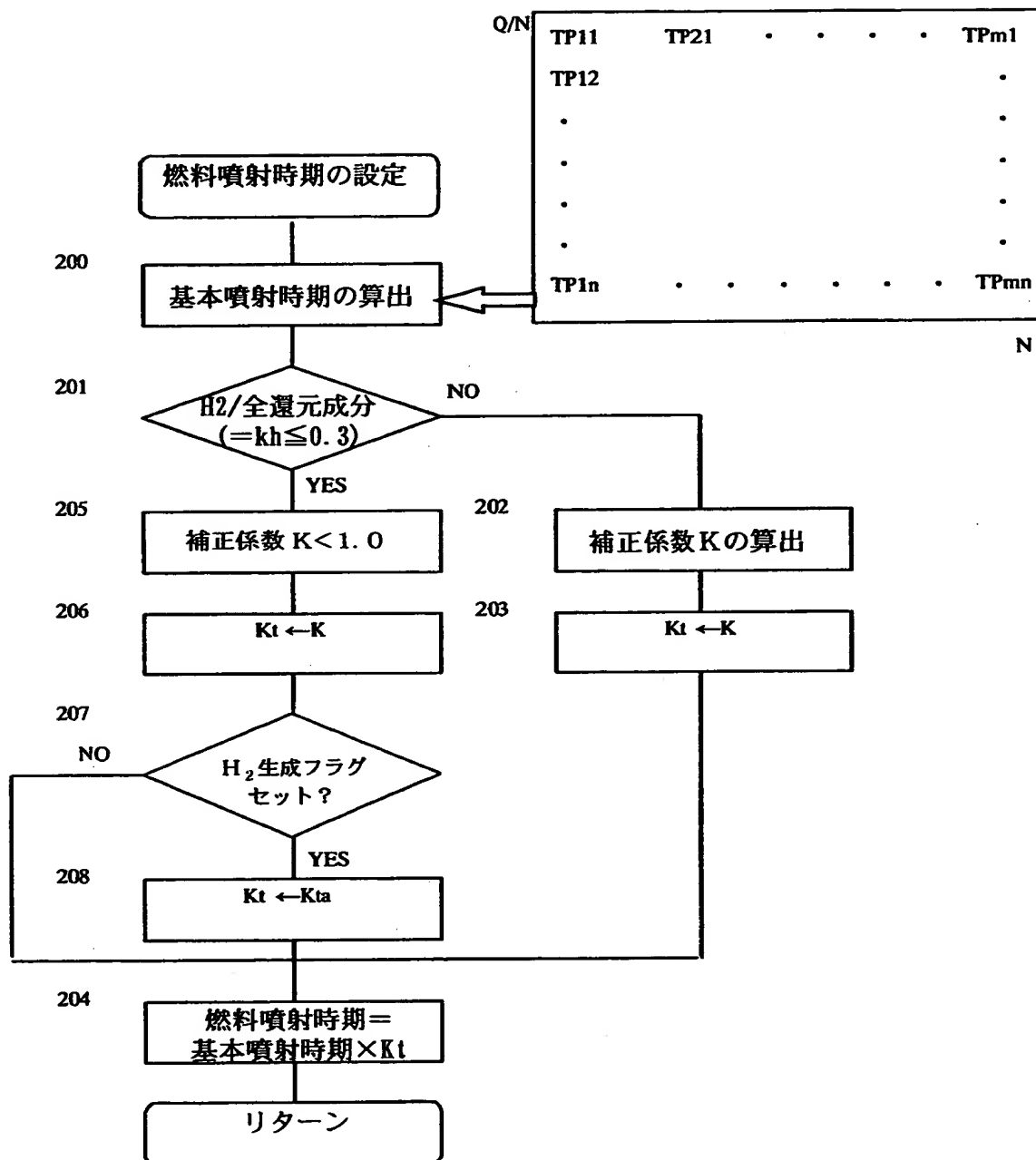
【図 6】



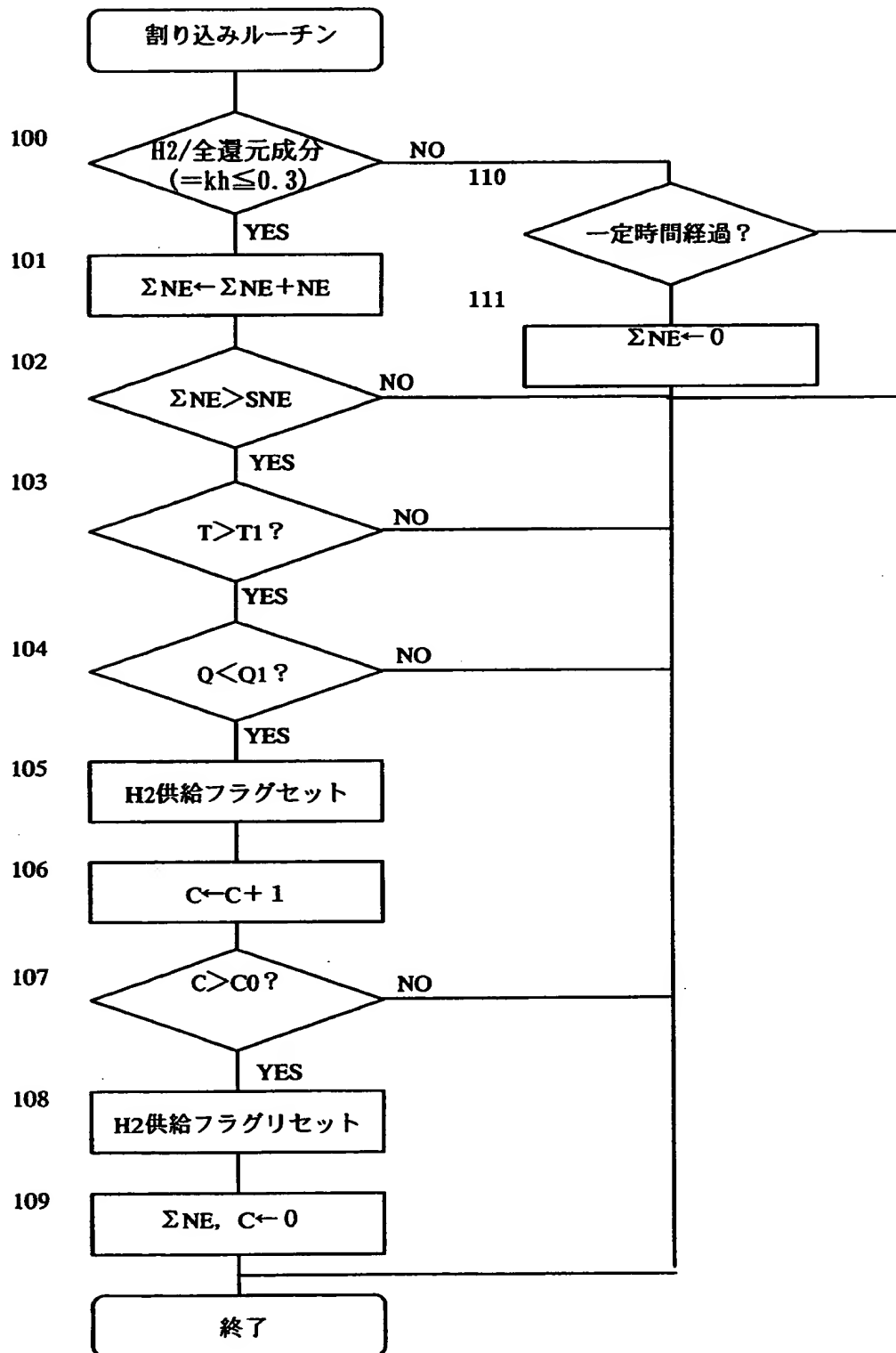
【図 7】



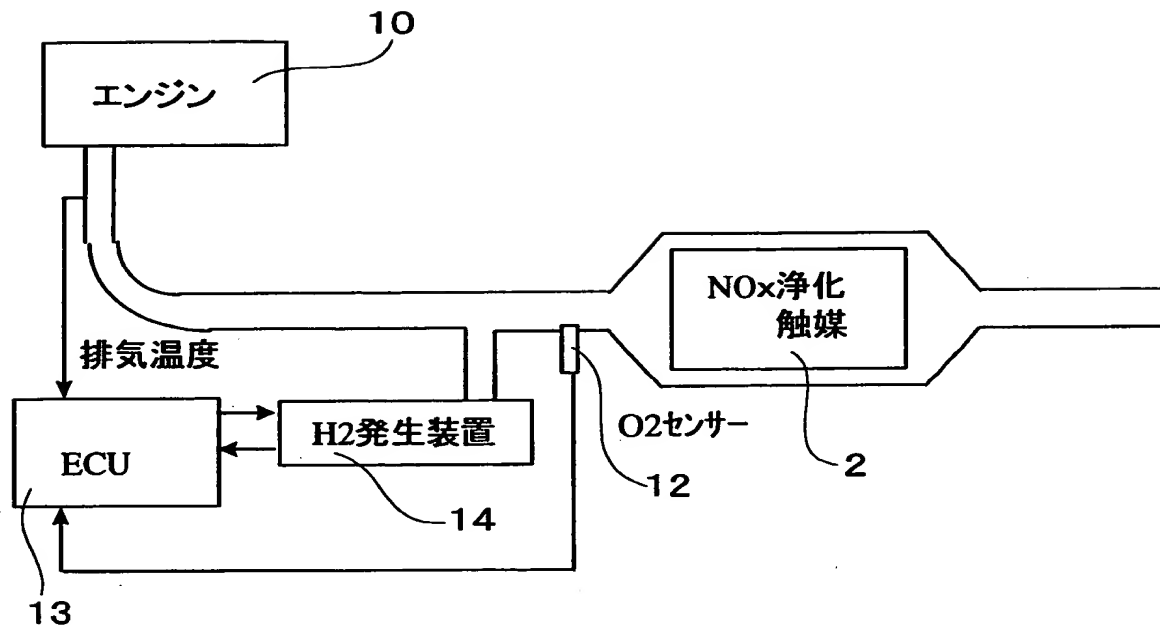
【図 8】



【図 9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つ HC 及び CO 成分、特にエンジン始動直後の低温時に排出される HC 及び CO を効率良く浄化できる排気ガス浄化システムを提供すること。

【解決手段】 内燃機関などのガス通路の上流側に、燃焼ガスや排気ガス中で HC の部分酸化物を生成し CO 変成を起こす HC・CO 改質手段を設置し、その下流側に、還元成分によって NO<sub>x</sub> を還元処理する NO<sub>x</sub> 浄化触媒を設置して成る排気ガス浄化システムである。HC・CO 改質手段により、NO<sub>x</sub> 浄化触媒の入口ガスが、 $H_2 \text{ 量} / TR \text{ 量} \geq 0.3 \cdots (A)$  (TR 量は、燃焼ガスや排気ガス中の全還元成分量を示す) で表されるガス組成を満足するように制御される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
氏 名 日産自動車株式会社